Dampfdruckmessungen und Thermometrie bei tiefen Temperaturen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms Universität zu Berlin.

Von

Hermann von Siemens

aus Berlin.

Tag der Promotion: 11. Februar 1914.

102

Referenten:
Prof. Dr. Nernst.
Prof. Dr. Beckmann.

Verlag H. Lonys
Berlin W 57, Bülowstr. 84.

I. Aufgabe.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Nernst habe ich mich der Arbeit unterzogen, auf verschiedenen Gebieten tiefer Temperaturen Dampfdruckmessungen nach der statischen Methode vorzunehmen. Die untersuchte Substanz wurde in ein „Dampfdruckthermometer" eingefüllt, und dieses darauf abgeschmolzen, so daß eine nachträgliche Veränderung der Füllung ausgeschlossen war. Ein derartiges Instrument ist, einmal geeicht, stets gebrauchsfertig und bildet ein sehr bequemes Thermometer für tiefe Temperaturen. Die Empfindlichkeit ist groß, weil der Druck in sehr beschleunigtem Maße mit der Temperatur wächst. Eine Temperatur ist außerdem durch den Dampfdruck einer völlig reinen Substanz in viel exakterer Weise definiert, als durch den Widerstand eines Platindrahtes oder ein Thermoelement, weil letztere Instrumente immer individuelle Verschiedenheiten zeigen. Sollte sich also die hier gegebene Temperaturskale als ungenau erweisen, so lassen sich die mit dem Dampfdruckthermometer gefundenen Temperaturen leicht und sicher auf die neue Skale umrechnen. Freilich müssen die Bäder, deren Temperatur gemessen werden soll, gewisse, weiter unten zu erörternde Bedingungen erfüllen, wenn eine exakte Bestimmung erzielt werden soll. Gleichzeitig hat die Bestimmung der Dampfdruckkurven auch thermodynamisches Interesse, da der Sättigungsdruck in Beziehung steht mit der Verdampfungswärme und spezifischen Wärme, und da er ferner die chemische Konstante der untersuchten Substanz liefert. Die erste Anregung zur Verwendung des Dampfdrucks für die Thermometrie ging von Stock[1]) aus, welcher auch ein Dampfdruckthermometer mit Sauerstoff beschrieben hat.

[1]) Stock und Nielsen: Ber. Dtsch. chem Ges. 39, 2066 (1906).

II. Das Dampfdruckthermometer.

Das benutzte Instrument (Figur 1) besteht aus einem geschlossenen Manometer, dessen Vakuumschenkel mit einer Luftfalle versehen ist, um immer wieder ein absolutes Vakuum herstellen zu können. Der andere Schenkel kommuniziert mit einem waschflaschenartigen Gefäß und dieses über eine Glasspirale mit dem Kondensationsrohr, einem ca. 40 cm langen, sehr dünnwandigen, unten sorgfältig verblasenen Glasrohr. Das mittlere Gefäß dient dazu, dem Ganzen ein gewisses Volum zu geben und die eingefüllte Substanz zur Befreiung von absorbierten Gasen hin- und her zu destillieren. Zwischen diesem Gefäß und dem Manometer befindet sich ein T-Stück, daß zum Einfüllen dient und dann abgeschmolzen wird. Die beiden Manometerschenkel tragen eine Millimeterskala. Das Ganze ist aus Glas in einem Stück angefertigt und wird durch ein kräftiges Stativ mit schwerem Fuß gehalten, welcher auf Stellschrauben ruht. Das Manometer wird mit soviel Quecksilber beschickt, daß im Dampfschenkel noch ein wenig Quecksilber steht, wenn der Vakuumschenkel inkl. Luftfalle ganz gefüllt ist. Vor dem Abschmelzen der Vakuumseite wird das Glas und das Quecksilber durch Erhitzen von Luft und Wasserdampf befreit.

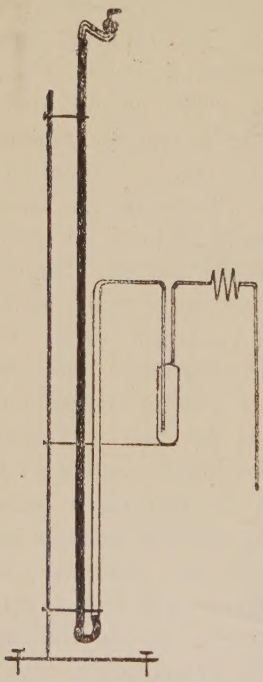

Fig. 1.

III. Reindarstellung und Einführung der zu messenden Substanzen.

Es wurden folgende Stoffe untersucht: Schwefelkohlenstoff, Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff.

Schwefelkohlenstoff „Kahlbaum" wurde mit Quecksilber und Phosphorpentoxyd längere Zeit geschüttelt und mittels eines Syphons mitsamt suspendiertem Phosphorpentoxyd in ein

Destillierkölbchen übergefüllt, dessen Hals dann zugeschmolzen wurde. Das horizontale Rohr des Kölbchens war durch einen Quecksilberverschluß mit einem T-Stück verbunden, welches mit dem Apparat und der Toeplerpumpe kommunizierte. Der Kolbeninhalt wurde allmählich durch Abpumpen verdampft, während immer Stichproben in den Apparat hinüberdestilliert, dort durch Einfrieren mit flüssiger Luft und Evakuieren von Luft befreit und auf ihren Dampfdruck in schmelzendem Eise untersucht wurden. Das mittlere Drittel des Kölbcheninhaltes zeigte völlig konstanten Druck. Es wurde auch festgestellt, daß die im Apparat befindliche Probe durch Abpumpen auf die Hälfte ihren Druck nicht änderte. Der Schwefelkohlenstoff kristallisiert mit explosionsartigem Knallen, wobei einzelne Stücke herumgeschleudert werden und häufig die Gefäßwand zertrümmert wird. Es hat sich als günstig erwiesen, wenn das Rohr, in dem er gefroren wird, nach unten sich konisch verjüngt.

Kohlensäure wurde einem Kipp'schen Apparate entnommen und mit Natriumbikarbonatlösung, konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Gas ist noch lufthaltig und reißt beim Erstarren etwas davon mit. Es wurde daher im Apparat mit flüssiger Luft kondensiert, die Luft ausgepumpt und die Kohlensäure solange verdampft und wieder kondensiert, bis sie keine Luft mehr an die Pumpe abgab. Dies war nach dreimaligem Umsublimieren der Fall. Das Gas wurde mit mehr als Atmosphärendruck eingefüllt. Es ist vorteilhaft, den Druck so groß zu wählen, daß das Quecksilber den Vakuumschenkel des Manometers ganz erfüllt und mit einem gewissen Überdruck darin festgehalten wird, damit es beim Umhertragen des Instrumentes nicht in Schwankungen gerät und das Ende des Schenkels zerschlägt.

Sauerstoff wurde in einem völlig evakuierbaren System durch Erhitzen von Kaliumpermanganat entwickelt und über Natronkalk und Phosphorpentoxyd geleitet. Da in genanntem Salz der Sauerstoff das einzige denkbare flüchtige Produkt ist, entsteht er sofort in völliger Reinheit. Um Zersetzungsprodukte von etwa vorhandenem Staub zu vermeiden, wurden die ersten Portionen verworfen.

Stickstoff wurde aus einer konzentrierten Lösung von Natriumnitrit und Ammoniumsulfat auf dem Wasserbade zwischen 40° und 50° dargestellt und durch Kalilauge und konzentrierte Schwefelsäure von sauren Oxyden, Ammoniak und Wasser befreit. Er passierte dann ein Verbrennungsrohr mit glühendem Kupferdraht und ein Phosphorpentoxydrohr. Der Überschuß konnte durch ein Quecksilberventil entweichen, das gleichzeitig als Manometer diente. Zur Erhaltung des Verbrennungsrohres darf der Druck im System nicht viel unter Atmosphärendruck sinken. Alle Sackgassen und überflüssig große Volumina wurden vermieden. Die Füllung wurde erst vorgenommen, nachdem das Ganze längere Zeit durchgespült war. Zur Beurteilung der Reinheit dient erstens der Dampfdruck im Schmelzpunkt, der von Fischer und Alt[2]) zu 94,0 mm, dann von Estreicher[3]) zu 93,5 mm und vom Verfasser ebenfalls zu 93,5 mm gefunden wurde. Zweitens fand Stock mit seinem Sauerstoff-Thermometer den Siedepunkt des Stickstoffs bei 763 mm unreduziert, oder 760,4 mm, reduziert zu — 195,35° C. Der aus seinen Angaben über die Graduierung des Thermometers zurückberechnete Dampfdruck des Sauerstoffs ergibt sich zu 156,3 mm, unreduziert oder zu 155,8 mm, reduziert. Aus der unten mitgeteilten Dampfdruckkurve des Sauerstoffs folgt die Temperatur 77,24°. Der Siedepunkt des Stickstoffs wurde mit einem an die Sauerstoff-Dampfdrucke angeschlossenen Widerstandsthermometer ebenfalls zu 77,25° gefunden. Es ist dies ein Beweis für die ausgezeichnete Reproduzierbarkeit von Dampfdrucken, sofern völlig reine Substanzen verwendet werden.

Es ist für statische Dampfdruckmessungen sehr wichtig, daß eine völlige Reinigung erzielt wird. Ist die Substanz mit einem schwer kondensierbaren Gase verunreinigt, so strömt bei der Abkühlung das Gas mit dem Dampf an die Flüssigkeitsoberfläche und staut sich hier an. Die Flüssigkeit setzt sich mit dem Partialdruck des Dampfes in dieser Schicht ins Gleichgewicht, und man erhält einen zu hohen Druck, der erst in Stunden durch Diffusion auf den Endwert herunterkriecht. Dem läßt sich be-

[2]) Anz. Akad. Wiss. Krakau 1903, 831.
[3]) Ann. d. Phys. 9, 1149 (1902).

gegnen, indem man von tieferer Temperatur auf höhere übergeht. Durch die verdampfende Flüssigkeit wird dann das Rohr ausgespült, und die Flüssigkeit ist mit ihrem reinen Dampfe in Berührung. Dieser Fall wurde mit einer lufthaltigen Schwefelkohlenstofffüllung realisiert. Condensiert sich aber die Verunreinigung mit der Substanz, so ist dies Verfahren nicht mehr anwendbar. Durch Übergang von einer Temperatur auf eine andere findet eine partielle Fraktionierung statt, die Verteilung der Verunreinigung in beiden Phasen hängt von der Vorgeschichte ab, und die Drucke lassen sich nicht reproduzieren.

Dieser Fall lag vor bei dem Versuch, die Dampfdruckkurve des Argons aufzunehmen. Das Rohargon war früher von Franz Fischer dargestellt worden. Da es längere Zeit gestanden hatte, wurde es durch Hin- und Herpumpen über erhitztes Lithium gereinigt. Helium, Neon und der vom Lithium abgegebene Wasserstoff sollten entfernt werden durch Kondensieren mit flüssigem Wasserstoff und Evakuieren. Neon hat bei dieser Temperatur nach Travers[4]) noch 13 mm Dampfdruck. Es zeigte sich jedoch, daß bei stundenlangem Pumpen der Druck nur ganz langsam fiel und sich, wenn das Argon verdampft und wieder kondensiert wurde, sofort wieder auf den vorherigen Wert einstellte. Ein Umkristallisieren, wie bei der Kohlensäure, war also nicht möglich. Die endgültige Füllung zeigte in flüssigem Wasserstoff noch 0,1 mm Druck. Das Verhalten stimmt zu der von Travers gemachten Beobachtung, daß Neon sich stark mit Argon zusammen kondensiert und nur schwer von ihm wieder freigegeben wird. Mit dieser Füllung war eine auch nur einigermaßen brauchbare Druckreproduzierung ausgeschlossen. Schnelle und gut reproduzierbare Druckeinstellung sind also Anzeichen für die Reinheit der angewendeten Substanz.

IV. Temperaturbäder.

Besondere Vorsicht war bei der Verwendung der Temperaturbäder geboten. Sie müssen große zeitliche und räumliche Constanz haben. Betreffs der ersteren ist zu verlangen, daß die

[4]) Travers: Untersuchung von Gasen.

Temperatur sich innerhalb 3 Minuten, der Dauer einer Einzelmessung, nicht mehr, als um 1—2 Hundertstel Grade ändert, damit kein Fehler durch Nachhinken eines Thermometers entsteht. Betreffs räumlicher Ungleichförmigkeit muß streng vermieden werden, daß das Bad oben kälter ist, als unten. Denn der Dampfdruck stellt sich nach dem kältesten Punkte ein, und das Kondensationsrohr muß durch die Oberfläche hindurchgeführt werden. Hat also das Bad das schädliche Temperaturgefälle, so zeigt das Dampfdruckthermometer niedriger als das Widerstandsthermometer. Ist aber das Bad oben wärmer als unten, so sammelt sich das Kondensat ganz unten an. Wird das untere Ende des Kondensationsrohres dann auf gleiche Höhe mit dem Widerstandsthermometer gebracht, so müssen beide Instrumente gleich zeigen. Unter konstantem Druck siedende Flüssigkeiten zeigen immer das schädliche Gefälle und sind deshalb nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln anwendbar. Das bedingt erstens der Siedeverzug im Innern, während sich die Phasengrenzfläche sofort ins Gleichgewicht setzt, und zweitens der hydrostatische Druck der oberen Schichten, der den Siedepunkt der tieferen erhöht. Es wurden folgende Bäder verwendet:

1) Für die Messungen mit Schwefelkohlenstoff wurde ein Alkoholbad in einem versilberten Dewargefäße benutzt, das mit Kohlensäureschnee auf die gewünschte Temperautr abgekühlt und mit einem gläsernen Handrührer kräftig durchgerührt wurde. Während der Ablesung wurde nicht gerührt. Die Temperatur blieb dann sehr konstant, weil die zugeführte Wärme von der Oberflächenschicht aufgenommen wurde. Das ist aber, wie oben ausgeführt, unschädlich. Das Bad läßt sich, wie die meisten andern, schnell abkühlen, erwärmt sich aber sehr langsam und läßt sich deshalb am besten von höheren zu niederen Temperaturen fortschreitend benutzen.

2) Die Messungen mit Kohlensäure wenig unter dem Sublimationspunkte wurden in einem dünnflüssigen Kohlensäure-Alkoholgemisch vorgenommen, das, im offenen Gefäße mit einem mechanisch getriebenen Schraubenrührer gerührt, sich durch Oberflächenverdunstung abkühlt. Starke Temperaturunterschie-

de können sich aber bei kräftiger Rührung nicht ausbilden. Vor der Messung wurde die Rührung abgestellt, und das Bad erwärmte sich, wie das vorige, von der Oberfläche her. Man beobachtete daher nach dem Einschalten der Rührung erst ein Steigen, dann ein Fallen der Temperatur. Dies Bad ist brauchbar bis einige Grade unter dem Sublimationspunkte.

3) Tiefere Temperaturen wurden erzeugt, indem ein massiver Kupferblock in ein Dewargefäß hineingehängt wurde, welches etwas flüssige Luft enthielt. Der Block hat eine Bohrung, welche die beiden Instrumente aufnimmt und zum Wärmeausgleich mit Alkohol oder Pentan gefüllt wird. Der Boden des Blocks war blank und wurde von der flüssigen Luft angestrahlt. Wände und Oberfläche wurden durch Watte vor Erwärmung geschützt. Der Block wurde durch Aufblasen von flüssiger Luft auf die gewünschte Temperatur gebracht und der Gang durch Heben und Senken des Dewargefäßes reguliert. Vermöge seiner hohen Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit hat dies Bad eine gleichförmige Temperatur und einen kleinen Gang. Treten aber Differenzen auf, so ist das obere Ende das wärmere. Der Block erfüllt also die gestellten Bedingungen gut. Es hat sich übrigens gezeigt, daß verschieden tiefes Eintauchen beider Thermometer das Resultat nicht beeinflußte.

Nach Abschluß der Messungen mit diesem Bade wurde von Henning[5]) ein Thermostat beschrieben, der alle bisher aufgeführten Bäder zu ersetzen vermag und der bei einfacher Konstruktion hohen Anforderungen an räumliche und zeitliche Temperaturkonstanz genügt. Seine Leistungsfähigkeit wurde bei Versuchen im hiesigen Institut vollauf bestätigt.

4) Für die Dampfdruckmessungen an Sauerstoff und Stickstoff mußte flüssige Luft resp. flüssiger Sauerstoff verwendet werden. Diese Flüssigkeiten zeigen ganz allgemein die Eigenschaft der Überhitzung im Innern. Läßt man sie bei Atmosphärendruck stehen und rührt dann, so findet momentan starkes Aufschäumen statt, das nach einigen Sekunden nachläßt, während das Thermometer um ein paar Hundertstelgrade gefallen ist.

[5]) Zeitschr. f. Instrumentenk. 33, 33 (1913).

Wird flüssige Luft durch Abpumpen gekühlt, so steigert sich die Erscheinung so, daß die Angaben beider Thermometer um einige Zehntelgrade differieren und ihr Verhältnis vom steigenden oder fallenden Temperaturgang abhängig ist. Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle können die beiden Flüssigkeiten unter Atmosphä-

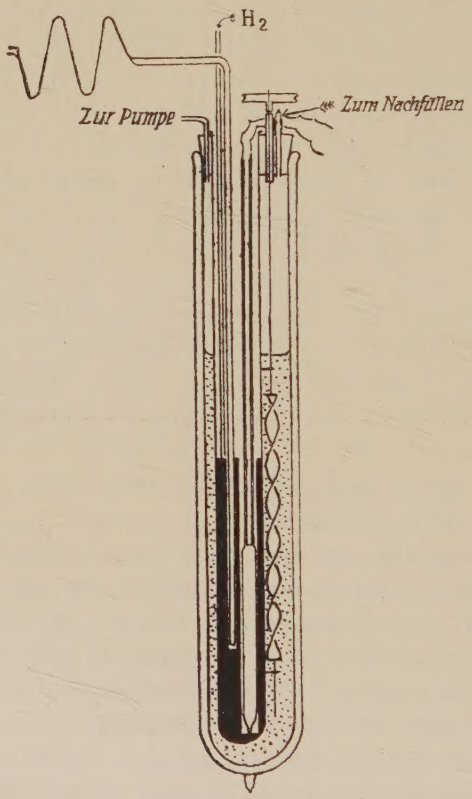

Fig. 2.

rendruck mit der Hand, oder durch Einblasen von Luft resp. Sauerstoff gerührt werden. Ersetzt man die eingeblasene Luft durch Wasserstoff, so tritt eine Abkühlung ein, und die Temperatur läßt sich durch die Stärke des Gasstromes regulieren. Wurde der Wasserstoff vorgekühlt und in einem doppelwandigen versilber-

ten Heber auf den Boden des Bades geleitet, so gelang es, flüssigen Sauerstoff auf 80° und flüssige Luft auf 67° abs. abzukühlen.

5) Zur Erzielung tieferer Temperaturen mußte flüssige Luft abgepumpt werden. Zur Rührung genügte es nicht, Wasserstoff, ähnlich wie bei einer Vakuumdestillation anzusaugen. Auch wenn ein Schraubenrührer betätigt wurde, dessen Achse durch eine Stopfbuchse eingeführt wurde, ließ der Erfolg bei den tiefsten Temperaturen zu wünschen übrig. Es wurde daher folgender Apparat konstruiert, der bei allen Temperaturen zwischen 90° und 57° abs. gleich gut funktioniert, und in dem die definitiven Messungen ausgeführt sind. (Figur 2).

Auf ein Dewargefäß von 40 cm Höhe und 5,5 cm lichter Weite wird ein Gummistopfen aufgesetzt, durch welchen ein reagensglasartiges Rohr aus Jenaer Glas von 40 cm Länge und 3 cm lichter Weite durchgeführt ist. Neben diesem Rohr, und durch Führungen an dasselbe festgehalten, verläuft ein Schraubenrührer, dessen Stiel mit der Achse einer Stopfbuchse verbunden ist, die durch den Gummistopfen hindurchgeht. Dieser enthält noch zwei Glasröhren zum Abpumpen und zum Nachfüllen der flüssigen Luft. In das große Rohr werden zwei Stahlröhren mit Boden, in der richtigen Höhe aneinandergewürgt, hineingesetzt, und der Zwischenraum zwischen Eisen und Glas mit Quecksilber oder Blei ausgegossen. Die beiden Stahlröhren sind so weit gewählt, daß sie das Thermometer und das Kondensationsrohr mit geringem Spielraum umschließen. Die Achse der Stopfbuchse kann durch ein aufgesetztes Treibrad von einem Motor gedreht werden. Sind die Instrumente in die Stahlröhren eingesetzt, so wird ein Glasrohr zum Einleiten von Wasserstoff bis auf die Oberfläche des Metallblocks eingesenkt und der verbleibende Hohlraum sorgfältig mit Watteschnitzeln ausgefüllt. Die Wirkungsweise ist folgende: Durch Abpumpen wird der flüssigen Luft die zugeleitete Wärme entzogen. Der Rührer gleicht die Temperatur des Bades ziemlich gut aus. Die noch verbleibenden Differenzen werden durch die mäßig leitende Glaswand dem Block langsam zugeführt, der sie durch seine gute Leitfähigkeit schnell ausgleicht. Der Block allein, ohne Rührung

des Außenbades, gibt mangelhafte Resultate. Ebenso muß der Flüssigkeitsspiegel immer über der Blockoberfläche gehalten werden. Der eingeleitete Wasserstoff sorgt für guten Wärmekontakt zwischen Röhren und Instrumenten und verhindert die Außenluft, hineinzustürzen und sich zu kondensieren. Der Apparat muß sehr vorsichtig abgekühlt werden, weil sonst das Glasrohr leicht springt. Der Temperaturgang kann reguliert werden, indem der Vakuumschlauch, der zur Pumpe führt, durch einen Quetschhahn mehr oder weniger zugeklemmt wird. Wegen seiner großen Wärmekapazität hinkt der Block der Temperatur des Bades bedeutend nach, worauf bei der Regulierung zu achten ist.

V. Thermometrie.

Die Temperatur wurde mit einem Platin-Widerstandsthermometer an einer Wheatstone'schen Stöpselbrücke von Edelmann gemessen. Die Brücke wurde mit einer andern verglichen und genaue Übereinstimmung festgestellt. Es machte auch keinen Unterschied, wenn ein Widerstand auf verschiedene Weise zusammengestellt wurde. Die größten Abweichungen betrugen 0,002 Ω, welcher Wert einer Temperaturdifferenz von 0,005° entsprechen würde. Das Widerstandsthermometer bestand aus einem Glimmerkreuz, auf das ein Platindraht von 0,05 mm Durchmesser ohne Spannung aufgewickelt war. Die Zuleitungen bestanden aus dickem Silberdraht. Das Glimmerkreuz befand sich in einem dünnwandigen Glasgefäß, welches oben zwei dünne Röhren trug zur Aufnahme der Zuleitungsdrähte. Diese waren mittels eines Zwischenstücks aus Platindraht in die oberen Enden der beiden Glasröhren eingeschmolzen. Das Glasgefäß wurde durch einen am unteren Ende befindlichen Füllansatz mit Wasserstoff gefüllt und der Füllansatz zugeblasen. Der Wasserstoff dient zur Wärmeleitung. Der Widerstand des Silbers ändert sich ebenso wie der des Platins und wurde so klein bemessen, daß die Unsicherheit wegen der Temperatur des herausragenden Endes nur gering war. Wurde nun das Instrument immer in gleicher Lage geeicht wie es verwendet wurde, so erscheint es unbedenklich, den Widerstand der Silberzuleitungen in die Angaben des Instrumentes einzubeziehen.

Als Grundlage für die Thermometrie dienten die Untersuchungen von Kamerlingh Onnes und Clay[6]) über die Temperaturabhängigkeit des Platinwiderstandes, insbesondere der Widerstand des „Pt_1". Die Verfasser geben dafür ziemlich komplizierte Formeln, die aber trotzdem einen deutlichen Gang zwischen Beobachtung und Rechnung zeigen. Da keine empirische oder rationelle Formel gefunden werden konnte, die den ganzen Verlauf der Kurve mit der wünschenswerten Genauigkeit darstellte, wurde folgender Weg eingeschlagen. Zwischen dem Schmelzpunkt des Eises und 100° abs. lassen sich die Beobachtungen mit einer Genauigkeit von 0,02° durch eine kubische Gleichung ausdrücken:

$$w_1 = -\,0{,}15061 + 0{,}46513\left(\frac{T}{100}\right) - 0{,}02266\left(\frac{T}{100}\right)^2 + 0{,}002424\left(\frac{T}{100}\right)^3$$

Der Widerstand im Eispunkt ist dabei gleich 1 gesetzt und die Temperatur des letzteren zu 273,09° abs. angenommen. Unterhalb 100° wurde die Kurve unter möglichstem Anschluß an die Beobachtungen so ausgezogen, daß die beiden ersten Differentialquotienten einen regelmäßigen Verlauf zeigten, nach oben in die berechneten und nach unten in die von Nernst[7]) ermittelten Werte übergingen. Die Kurve entfernt sich von den Beobachtungen auch in diesem Intervall nicht mehr als um 0,02°, in einem Fall 0,03°, was der beanspruchten Genauigkeit der Beobachtungen durchaus entspricht. In einer neueren Arbeit hat Henning[8]) eine Widerstandskurve mitgeteilt, die sich mit der Nernst'schen Reduktionsformel zwischen 100° und 200° sehr gut an Pt_1 anschließen läßt, aber zwischen 200° und 273° einen etwas anderen Verlauf zeigt. Die größte Abweichung beträgt 0,04°. Da hier der Anschluß an die bei höherer Temperatur gültige Callendar'sche Formel hergestellt ist, wurde die Kurve des Pt_1 in diesem Intervall in Anlehnung an die Henning'sche Kurve ausgezogen. Die so hergestellte Kurve ist mit ihrem Differentialquotienten in Tabelle 1 mitgeteilt. Die Differenzen zwischen Interpolation und Messung sind in Tabelle 2 angegeben.

[6]) Leiden Com. 99 (1907), pag. 10.
[7]) Ann. d. Phys. 36, 395 (1911).
[8]) Ann. d. Phys. 40, 639 (1913).

Tabelle 1.

T	w_1	$10^3 \cdot \frac{dw_1}{dT}$	T	w_1	$10^3 \cdot \frac{dw}{dT}$
56	0,10834	3,96	160	0,54553	4,112
58	11634	4,04	165	56606	4,101
60	12448	4,10	170	58654	4,091
62	13273	4,15	175	60697	4,082
64	14107	4,18	180	62736	4,072
66	14947	4,21	185	64769	4,062
68	15791	4,23	190	66798	4,054
70	16639	4,24	195	68823	4,046
72	17488	4,251	200	70844	4,038
74	18338	4,258	205	72861	4,031
76	19190	4,262	210	74875	4,024
78	20043	4,266	215	76885	4,016
80	20896	4,268	220	78891	4,009
85	23031	4,271	225	80894	4,003
90	25167	4,270	230	82894	3,996
95	27300	4,265	235	84890	3,989
100	29431	4,258	240	86883	3,983
105	31558	4,249	245	88873	3977
110	33680	4,239	250	90860	3,971
115	35797	4,228	255	92844	3,965
120	37908	4,215	260	94825	3,959
125	40012	4,200	265	96803	3,954
130	42108	4,186	270	98779	3,948
135	44198	4,173	273,09	1,00000	3,946
140	46281	4,160	275	00752	3,943
145	48358	4,148	280	02722	3,937
150	50429	4,136	285	04689	3,931
155	52494	4,124	290	06653	3,942

Tabelle 2.

T	w_1 beob.	w_1 (Tabelle) Diff.
20,27	0,01421	— —
56,44	0,11016	0,11009 — 7 . 10^{-5}
60,91	0,12814	0,12823 + 9
68,41	0,15974	0,15960 — 10
77,98	0,20043	0,20034 — 9
90,30	0,25283	0,25295 + 12
113,98	0,35370	0,35365 — 5
132,88	0,43313	0,43313 ± 0
164 00	0,56204	0,56196 — 8
169,26	0,58346	0,58351 + 5
185,55	0,64984	0,64992 + 8
214,53	0,76693	0,76696 + 3
242,56	0,87890	0,87903 + 13

Da Kamerlingh Onnes den Eispunkt zu 273,10° gesetzt hat, so müssen in der Nähe dieses Punktes die Beobachtungen um 0,00004, entsprechend 0,01° erhöht werden, um mit den Zahlen der Tabelle vergleichbar zu sein. Dadurch wird die Übereinstimmung noch ein wenig besser.

Für den Anschluß eines Platindrahtes an einen anderen hat Nernst die Beziehung gefunden:

$$w = \frac{w_1 + \alpha}{1 + \alpha} \; ; \; \frac{dw}{dT} = \frac{1}{1 + \alpha} \cdot \frac{dw_1}{dT}$$

w ist der Widerstand des benutzten, w_1 der des Standarddrahtes, wenn jedesmal der Widerstand im Eispunkte gleich 1 gesetzt wird. α soll eine Konstante sein und hat sich bei dem benutzten Draht als recht gut konstant erwiesen. Zum Vergleich müssen natürlich die Temperaturen von Kamerlingh Onnes reproduziert werden. Leider ist bei ihm nur in einem Punkte eine derartige Angabe zu finden, nämlich der Siedepunkt des Sauerstoffs bei 90,10° [9]). Es wurden deshalb die Beobachtungen von Holborn[10])

[9]) Kam. Onnes und Braak: Leiden Comm. 107a.
[10]) Ann. d. Phys. 6, 245.

über Kohlensäure-Alkoholbäder und diejenigen von Travers[11]) (Heliumskale) über den Siedepunkt des Wasserstoffs hinzugezogen. Holborn findet die Temperatur eines Kohlensäure-Alkoholbades bei normalem Barometerstand zu 194,75°, die von reinem Kohlensäureschnee um 0,10° niedriger. Es wurde daher der Kohlensäure-Dampfdruck von 760 mm zu 194,65° angenommen. Die Temperatur des Alkoholgemisches wurde im Mittel um 0,10° höher gefunden, doch ist das Bad in verschiedenen Tiefen nicht ganz gleichmäßig temperiert. Es hat die kältere Seite oben und ist daher für Dampfdruckmessungen ungeeignet. Travers fand den Wasserstoff-Siedepunkt zu 20,41°. Da dieser Punkt außerhalb des Bereichs meiner Messungen liegt, so kann eine kleine Ungenauigkeit desselben sie nur unwesentlich beeinflussen. Außerdem ist bei dieser Temperatur $\frac{dw}{dT}$ so klein, daß ein Temperaturfehler den Widerstandsfehler und damit das α nur wenig fälscht.

J. Clay[12]), der im Institut von Kamerlingh Onnes die Platinwiderstände gemessen hat, glaubt, die Nernst'sche Formel nur dann anwenden zu dürfen, wenn als Vergleich ein „idealer" Platindraht gewählt wird. Er führt deshalb für jeden der beiden verglichenen Drähte einen Reduktionsfaktor ein und erhält so die Formel:

$$w_1 - w_2 = \alpha \left[\frac{1 - w_2}{1 - \beta}\right]$$

Diese Formel läßt sich auch schreiben:

$$w_1 - w_2 = \frac{\alpha}{1 - \beta}(1 - w_2); \quad w_2 = \frac{w_1 - \frac{\alpha}{1 - \beta}}{1 - \frac{\alpha}{1 - \beta}}$$

Die beiden Konstanten reduzieren sich also auf eine, und die Beziehung von Nernst ist wiederhergestellt. Die Einwände des Herrn Clay erweisen sich also als hinfällig.

---

[11]) Travers, Unt. v. Gasen.
[12]) Jahrb. für Radioaktivität.

Da das Thermometer gelegentlich zerbrach, wodurch sich der Widerstand etwas änderte, sind drei Zustände zu unterscheiden, für welche die α-Werte und der Widerstand im Eispunkte in Tabelle 3 angegeben sind. Im ersten Zustand ist das Thermometer für Messungen an Kohlensäure in der Nähe des Sublimationspunktes, im zweiten für kleinere Drucke derselben, im dritten für Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff benutzt. Die Stickstoffdrucke sind über ein anderes Widerstandsthermometer an die Sauerstoffdrucke angeschlossen. Die α-Regel scheint für die meisten reinen, frei aufgewickelten Platindrähte für Genauigkeitsansprüche von einem Zehntelgrad hinreichend erfüllt zu sein. Für größere Ansprüche ist es jedoch wünschenswert, mehrere Eichpunkte zu besitzen, und die α-Werte als Funktion des relativen Widerstandes aufzutragen und auszuziehen. Über die Größe der Abweichungen zwischen der Henning'schen Widerstandstabelle und den Widerständen des Pt_1 bei Anwendung der α-Regel wurde bereits berichtet. Die von Henning vorgeschlagene Eichungsmethode erfordert eine Messung bei dem Siedepunkt des Wassers, was in manchen Fällen untunlich ist, z. B. bei den von Nernst benutzten Gefäßen zur Bestimmung von spezifischen Wärmen.

Tabelle 3.

T	1.	2.	3. Zustand
195	0,01040	0,01027	0,00912
90	0,01061	0,01038	0,00918
20	0,00960	—	0,00932
$W._{273,09}$	125,811	125,855	125,742

VI. Die Messungen.

Die Messungen wurden so ausgeführt, daß die Temperatur des Bades möglichst konstant reguliert und dann eine Serie von ungefähr zehn Messungen innerhalb eines halben Grades gemacht wurde. Die Druckablesung wurde dabei immer zwischen zwei Widerstandsablesungen eingeschlossen, welche sich nicht mehr als um 0,01° bis 0,02° unterscheiden durften. Die

ganze Serie wurde dann zu einem Mittel vereinigt. Der Druck wurde an der Manometerskale abgelesen, solange 0,1 mm weniger als 0,01° Temperaturdifferenz entsprach. Kleinere Drucke wurden an einem Kathetometer mit Fernrohrlibelle abgelesen,

Tabelle 4.

Schwefelkohlenstoff.

W	T	pgef	p_{ber}	b_{g-b}	T_{g-b}
—	319,34	760,0	760,1	— 0,1	± 0,00
135,383	292,76	294,27	294,37	— 0,10	+ 0,01
130,726	283,25	199,46	199,34	+ 0,12	— 0,02
125,742	273,09	127,00	127,00	± 0,00	± 0,00
120,269	261,98	74,23	74,15	+ 0,08	— 0,02
115,128	251,57	42,69	42,68	+ 0,01	± 0,00
110,091	241,40	23,64	23,65	— 0,01	+ 0,01
104,674	230,50	11,81	11,80	+ 0,01	— 0,01
86,846	194,9	0,68	0,68	± 0,00	± 0,0

$$\log p = -\frac{1578,8}{T} + 1,75 \log T - 0,003874\, T + 4,67948$$

Tabelle 5.

Kohlensäure.

	W	T	p_{gef}	p_{ber}	p_{g-b}	T_{g-b}
1. Zustand	87,345	195,71	830,1	828,0	+ 2,1	— 0,03
	86,800	194,63	759,7	759,1	+ 0,6	— 0,01
	86,502	194,04	723,0	723,4	— 0,4	+ 0,01
	86,234	193,50	692,1	692,3	— 0,2	± 0,00
	86,008	193,05	667,1	667,0	+ 0,1	± 0,00
	85,598	192,24	622,7	623,7	— 1,0	+ 0,02
	85,089	191,23	573,2	573,2	± 0,0	± 0,00
	84,717	190,49	538,4	538,4	± 0,0	± 0,00
	83,776	188,63	459,4	459,0	+ 0,4	— 0,01
	82,198	185,51	348,9	348,4	+ 0,5	— 0,02

	W	T	p_{gef}	p_{ber}	p_{g-b}	T_{g-b}
2. Zustand	82,474	186,00	364,1	364,0	+ 0,1	± 0,00
	81,064	183,21	283,1	282,5	+ 0,6	— 0,02
	79,661	180,44	217,1	217,9	— 0,8	+ 0,04
	78,459	178,07	172,9	173,2	— 0,3	+ 0,02
	76,913	175,03	127,77	127,70	+ 0,07	± 0,00
	76,293	173,82	112,68	112,81	— 0,13	+ 0,01
	75,123	171,52	88,44	88,44	± 0,00	± 0,00
	72,547	166,46	50,39	50,87	— 0,48	+ 0,08
	70,534	162,53	32,19	32,23	— 0,04	+ 0,01
	69,028	159,58	22,65	22,52	+ 0,13	— 0,05
	67,579	156,76	15,79	15,78	+ 0,01	± 0,00
	66,840	155,32	13,09	13,09	± 0,00	± 0,00
	64,613	150,98	7,36	7,29	+ 0,07	— 0,07
	61,986	145,89	3,50	3,51	— 0,01	+ 0,01
beob. Nernst		134,9	0,600	0,590	+ 0,010	— 0,1
		130,8	0,278	0,281	— 0,003	+ 0,05
		126,8	0,123	0,129	— 0,006	+ 0,3
		122,8	0,050	0,056	— 0,006	+ 0,6
		118,7	0,024	0,023	+ 0,001	— 0,1

$$\log p = -\frac{1378{,}3}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}0051\ T + 6{,}9484$$

Tabelle 6.

Sauerstoff.

W	T	p_{gef}	p_{ber}	p_{g-b}	T_{g-b}
32,597	90,18	766,8	766,5	+ 0,3	± 0,00
30,083	85,45	457,6	456,7	+ 0,9	— 0,02
27,341	80,31	239,5	239,8	— 0,3	+ 0,01
25,068	76,02	129,5	129,8	— 0,3	+ 0,01
23,262	72,63	75,7	75,4	+ 0,3	— 0,01
20,400	67,20	28,07	27,83	+ 0,24	— 0,04

W	T	p_{gef}	p_{ber}	p_{g-b}	T_{g-b}
18,244	63,08	11,52	11,53	— 0,01	± 0,00
16,684	59,98	5,49	5,46	+ 0,03	— 0,02
16,253	59,21	4,40	4,48	— 0,08	+ 0,07
15,327	57,37	2,68	2,72	— 0,04	+ 0,06

$$\log p = -\frac{399}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}01292\ T + 5{,}0527$$

Tabelle 7.

Stickstoff.

T	p_{gef}	p_{ber}	p_{g-b}	T_{g-b}
80,39	1086,0	1086,0	± 0,0	± 0,00
79,72	1009,4	1009,3	+ 0,1	± 0,00
75,74	631,3	633,1	— 1,8	+ 0,02
72,74	428,6	428,6	± 0,0	± 0,00
70,86	329,4	329,4	± 0,0	± 0,00
67,78	206,9	206,5	+ 0,4	— 0,01
66,83	177,6	177,1	+ 0,5	— 0,02
63,17	93,5	93,5	± 0,0	± 0,00
63,17	93,5	93,5	± 0,0	± 0,00
62,79	86,1	86,3	— 0,2	+ 0,01
61,95	71,9	71,9	± 0,0	± 0,00
60,77	55,3	55,2	+ 0,1	± 0,00
59,95	45,8	45,7	+ 0,1	— 0,01
58,71	34,1	33,9	+ 0,2	— 0,02
57,70	26,4	26,4	± 0,0	± 0,00
56,97	21,8	21,9	— 0,1	+ 0,01

$$\log p_{\text{flüssig}} = -\frac{323{,}5}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}01250\ T + 4{,}7306$$

$$\log p_{\text{fest}} = -\frac{345{,}6}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}00696\ T + 4{,}7306$$

welches eine Schätzung von fünfzigstel Millimetern gestattete. Es wurde bei jedem Apparat festgestellt, daß die Manometerskale mit der Kathetometerskale identisch war. Die erhaltenen Mittelwerte wurden auf Quecksilber von 0° und die Schwere der mittleren Breite reduziert und durch die Nernst'sche Dampfdruckformel dargestellt. In den Tabellen 4—7 sind die Ergebnisse der Beobachtungen mit den berechneten Werten verglichen. Die Differenzen sind für Drucke und Temperaturen angegeben, wenn jedesmal die andere Beobachtung als richtig angesehen wird.

VII. Diskussion der Ergebnisse.

Den Siedepunkt des sorgfältig gereinigten Schwefelkohlenstoffs fand von Unruh[13]) zu 46,25° C. Dieselbe Zahl gibt Timmermans[14]). Auch aus den sonst abweichenden Messungen Regnaults[15]) läßt sich der gleiche Siedepunkt interpolieren. Diese Zahl wurde daher für die Berechnung der Dampfdruckformel benutzt. In Tabelle 8 sind die aus meinen Messungen berechneten Dampfdrucke mit denen von Regnault verglichen. Das Schwefelkohlenstoffthermometer wurde nach Beendigung der Messungen 7 Monate lang in einem dunklen Raume aufbewahrt und zeigte

Tabelle 8.

t	p_R	p_S	Diff.
+ 50	857,1	856,4	+ 0,7
+ 40	617,5	618,7	— 1,2
+ 30	434,6	435,6	— 1,0
+ 20	298,03	298,3	— 0,3
+ 10	198,46	198,1	+ 0,4
± 0	127,90	127,00	+ 0,90
— 10	79,44	78,42	+ 1,02
— 20	47,30	46,51	+ 0,79

[13]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 407 (1902).
[14]) Bull. Soc. Chim. Belg. 24, 244 (1910).
[15]) Rel. des exp. 2, 394.

dann in schmelzendem Eise einen reduzierten Druck von 127,05 mm gegen 127,00 mm am Anfang. Die Differenz entspricht 0,01°. Es hat sich also keine wesentliche Zersetzung gezeigt.

Die Beobachtungen von J. und A. Zeleny[16]) über die Dampfdrucke der Kohlensäure ergeben bei sinkender Temperatur zunehmend größere Drucke, als hier gefunden. Bei 20 mm hat die Differenz die Größe von 2,3° erreicht. Eine vergleichende Zusammenstellung findet sich in Tabelle 9. Es konnte auch nicht be-

Tabelle 9.

p	t_Z	t_S
20	— 116,7	— 114,44
50	— 107,8	— 106,78
140	— 97,9	— 97,16
300	— 89,7	— 89,23
700	— 79,40	— 79,46
760	— 78,34	— 78,44

stätigt werden, daß reiner Kohlensäureschnee und ein Kohlensäure-Alkoholbad dieselbe Temperatur haben. Wie bereits erwähnt, wurde im Mittel eine Differenz von 0,10° gefunden, in Übereinstimmung mit Holborn. Die Herren Zeleny mögen freilich noch zähere Bäder verwendet haben. Das Kohlensäure-Alkoholbad wurde so angesetzt, daß in einem Dewargefäße ein dicker Brei angerührt wurde. Das meist unterkühlte Bad wurde dann bis zur Temperaturkonstanz stehen gelassen ohne mehr umzurühren. Dieser Zustand wurde meist in einer halben Stunde erreicht. Nun fing das Bad an zu sieden, und es wurde immer so viel Schnee aufgefüllt, daß der Alkohol aufgesaugt blieb. Auf diese Weise gelang es, einigermaßen reproduzierbare Verhältnisse zu erzielen, wenn auch das Bad nach unten hin immer wärmer wurde. Wurde es gerührt, so fiel die Temperatur etwas, ohne daß sich doch ein definierter Wert eingestellt hätte. Das Kohlensäurethermometer zeigte immer höheren Druck als dem Baro-

[16]) Phys. Zeitschr. 7, 716 (1906).

meterstand entsprach, aber doch um $0{,}02^0$ tiefer als das Widerstandsthermometer. Diese Differenz erklärt sich aus dem ungeeigneten Temperaturgefälle, und daraus, daß die an der Badeoberfläche kondensierte Kohlensäure wegen des festen Aggregatzustandes nicht wieder herunterfließen konnte. Die in Tabelle 5 mitgeteilten Messungen der ganz kleinen Drucke von Nernst[17]) mit Widerstandsthermometer und Membranmanometer stimmen mit der aus meinen Versuchen berechneten Formel befriedigend, mit den Werten von J. und A. Zeleny aber garnicht. An den Nernst'schen Zahlen wurde eine Korrektion angebracht, weil den Angaben des Widerstandsthermometers die früher von Holborn gefundene Temperatur des Sauerstoff-Siedepunktes zugrunde gelegen hatte. Die in der angeführten Arbeit von E. Falck gegebene Berechnung läßt die Differenz der beiden Messungsreihen deutlich erkennen. Die dort berechneten Drucke kommen der Wirklichkeit bedeutend näher, als die Zeleny'schen. Die Abweichungen lassen sich vielleicht durch die damals noch unvollkommenen Methoden der Temperaturmessung erklären, welche den Beobachtern zur Verfügung standen.

Die Sauerstoffdrucke wurden gemessen von Travers, Senter und Jacquerod[18]), von Kamerlingh Onnes[19]) und von Bestel-

Tabelle 10.

p	T_{Tr}	T_S	Diff.
760	90,20	90,10	0,10
500	86,39	86,24	0,15
300	82,19	82,01	0,18
150	77,17	76,98	0,19

[17]) E. Falck; Phys. Zeitschr. 9, 433 (1908).

[18]) Proc. Roy. Soc. 70, 484 (1902); Zeitschr. phys. Chem. 45, 416 (1903).

[19]) Kamerlingh Onnes und Braak Leiden Comm. 107a (1908).

meyer[20]). Die Ersteren benutzten ein Wasserstoff- und ein Heliumthermometer. Den in Tabelle 10 angegebenen Temperaturen liegt das Heliumthermometer zu Grunde. Der Anstieg des Druckes ist steiler, als der hier beobachtete. Der von Kamerlingh Onnes gefundene Anstieg ist ebenfalls etwas steiler (Tabelle 11).

Tabelle 11.

T	$p_{K.O.}$	p_S	Δp	ΔT
90,68	807,0	806,7	+ 0,3	± 0,00
90,10	760,0	760,3	— 0,3	± 0,00
86,55	516,2	518,2	— 2,0	+ 0,03
83,65	366,24	368,1	— 1,9	+ 0,04

Bestelmeyer hat in seiner Arbeit den Einfluß des Siedeverzuges nachgewiesen und die Bedingungen gefunden, unter denen er vermieden werden kann. Er arbeitet nach der dynamischen Methode, indem er durch Heizung den Sauerstoff zum Sieden erwärmt und das Thermometer in den Dampf bringt. Die Außentemperatur wird, wie bei Siedepunktsbestimmungen hochsiedender Stoffe, unter der Siedetemperatur gehalten. Dadurch wird der Dampf vor Überhitzung geschützt. Die Temperatur wird mit einem Platinthermometer gemessen und nach einer quadratischen Interpolationsformel berechnet. Diese Formel hat aber zwischen 80° und 90° den richtigen Temperaturgradienten, und seine Zahlen sind deshalb mit den hier mitgeteilten vergleichbar. Die Differenz der beiden Reihen erweist sich bis auf einen Wert als konstant. Hieraus ist ersichtlich, daß die statische und dynamische Methode übereinstimmende Resultate geben, sofern völlig reine Substanzen verwendet und die beiden Methoden anhaftenden Fehlerquellen vermieden werden. Den Vergleich mit den Zahlen von Bestelmeyer zeigt Tabelle 12. Die in Tabelle 6 mitgeteilten beiden kleinsten Drucke zeigen eine systematische Abweichung, welche die Fehlergrenzen übersteigt. Am Tage nach der Messung wurde eine geringe Schiefstellung des Kathetometers

[20]) Ann. d. Phys. 14, 87 (1904).

Tabelle 12.

p	T_B	T_S	Diff.
37,47	84,08	83,81	0,27
435,8	85,32	85,05	0,27
596,3	88,08	87,81	0,27
793,6	90,74	90,52	0,22

bemerkt, die einen Fehler in dem vorhandenen Sinne bewirken mußte. Die beiden Zahlen wurden daher zur Berechnung der Formel nicht verwendet und sind nur der Vollständigkeit halber als die kleinsten Sauerstoff-Drucke, die erreicht wurden, aufgeführt worden.

Druckmessungen über Stickstoff liegen von Fischer und Alt[21]) vor. Die Temperaturen sind nach der Wasserstoffskale bei konstantem Druck angegeben. Die Verfasser halten eine Verunreinigung mit Sauerstoff bis zu 0,3% für möglich. Die Einzelablesungen weichen oft erheblich von den ausgeglichenen Werten ab. Der Schmelzdruck wurde erst zu 86,4 mm, später zu 94,0 mm gefunden. Estreicher[22]) fand 93,5 mm in genauer Übereinstimmung mit dem hier gefundenen Wert. Die Übereinstimmung des Sauerstoff-Dampfdrucks beim Siedepunkt des Stickstoffs zwischen Stock und dem Verfasser wurde bereits erwähnt. Der Schmelzdruck ergab sich einerseits aus dem Schnittpunkt der Dampfdruckkurven des festen und flüssigen Stickstoffs. Da sich die Linien aber in einem recht spitzen Winkel schneiden, so kann dies Verfahren einen Fehler von einigen Zehntel Millimetern hervorrufen. Der Schmelzdruck wurde daher auch optisch beobachtet. In einem Dewargefäß mit lichtem Streifen wurde flüssige Luft abgepumpt, ohne zu rühren. Durch den Gummistopfen wurde das Kondensationsrohr des Stickstoff-Thermometers luftdicht in die flüssige Luft eingeführt. Eine hinter dem Gefäß aufgestellte Glühlampe beleuchtete das Rohr und erlaubte, das Schmelzen und Erstarren zu beobachten. Hatte sich das Bad etwas unter den

[21]) Ann. d. Phys. 9, 1149 (1902).
[22]) Anz. Akad. Wiss. Krakau 1903, 831.

Schmelzpunkt abgekühlt, dann erstarrte der Stickstoff zu einem Kristallpfropf, der sich darauf bis zur Höhe der Badoberfläche emporhob. Die ohne Vorsichtsmaßregeln abgepumpte Luft war oben kälter wie unten, der Dampfdruck dementsprechend auf der unteren Seite des Pfropfens größer, als auf der oberen, und der Überdruck war so groß, bei 90 mm Gesamtdruck, daß er im Stande war, die Stickstoffkristalle dauernd in der Schwebe zu halten. Dieser Versuch zeigt augenfällig die Größe der Störungen, die bei unvorsichtigem Arbeiten eintreten können. Die Pumpe wurde jetzt abgestellt, und der Stickstoff fiel wieder auf den Boden des Rohres herunter. Während die Temperatur des Bades stieg, wurde das beginnende Schmelzen beobachtet und der zu-

Tabelle 13.

p	$T_{F.u.A.}$	T_S	Diff.
760	77,36	77,24	0,12
700	76,69	76,55	0,14
450	73,28	73,10	0,18
300	70,45	70,22	0,23
180	67,17	66,93	0,24
120	64,79	64,55	0,24

gehörige Druck abgelesen. Dieser zeigte einen Haltepunkt, bis der Stickstoff völlig geschmolzen war. Die Beobachtung wurde mehrmals wiederholt und ergab immer genau denselben Wert. Den Vergleich mit den Drucken von Fischer und Alt zeigt Tabelle 13. Die von ihnen gefundenen Drucke haben ebenfalls einen steileren Anstieg, als hier beobachtet.

VIII. Thermodynamische Beziehungen.

Nach dem zweiten Hauptsatz hängt die molekulare Verdampfungswärme (inkl. äußerer Arbeit) mit dem Dampfdruck durch die Gleichung zusammen:

$$1)\ \lambda = (V - V') \cdot T \cdot \frac{dp}{dT}$$

Hierin ist V das molekulare Volum des Gases und V^1 das des Kondensates. Vernachlässigt man V^1 und setzt V nach den Gasgesetzen gleich $\frac{RT}{p}$, so erhält man die Gleichung:

$$2)\ \lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} = 4{,}571\ T^2 \frac{d \log p}{dT}$$

Nernst fand bei nicht zu großen Drucken die empirische Beziehung:

$$3)\ p\ (V-V^l) = RT\left(1-\frac{p}{\pi_0}\right)$$

Daraus ergibt sich die korrigierte Gleichung:

$$4)\ \lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}\left(1-\frac{p}{\pi_0}\right) = 4{,}571\ T^2 \frac{d \log p}{dT}\left(1-\frac{p}{\pi_0}\right)$$

Man kann auch nach der Gleichung 1) rechnen und das Gasvolum nach der Gleichung von D. Berthelot einsetzen. Diese lautet:

$$5)\ p \,.\, V = RT\left(1+\frac{1}{128}\cdot\frac{p}{\pi_0}\cdot\frac{\vartheta_0}{T}\left[1-6\frac{\vartheta_0^2}{T^2}\right]\right)$$

Aus Gleichung 1) ergibt sich dann:

$$6)\ \lambda = 4{,}571\ T^2 \frac{d \log p}{dT}\left(1+\frac{9}{128}\cdot\frac{p}{\pi_0}\cdot\frac{\vartheta_0}{T}\left[1-6\frac{\vartheta_0^2}{T^2}\right]-\frac{V^l \,.\, p}{RT}\right)$$

Die nach den Gleichungen 4) und 6) berechneten Verdampfungswärmen sind, als λ_4 und λ_6 bezeichnet, in Tabelle 14 mit den direkt beobachteten Werten zusammengestellt. Die Zahlen von Alt sind seinen Formeln entnommen und immer den zugehörigen Drucken (nicht Temperaturen) zugeordnet, da die Temperaturen nach einer anderen Dampfdruckkurve erst aus den Drucken erschlossen sind. Die — bisher nicht gemessene — Schmelzwärme des Stickstoffs berechnet sich zu 199 cal. pro Mol. Man sieht aus der Zusammenstellung, daß da, wo Verdampfungswärmen bei kleinen Drucken gemessen sind, die Übereinstimmnug zwischen Rechnung und Beobachtung besser wird. Bei kleinen Drucken wird aber wegen der starken Verdünnung des Dampfes die Korrektion wegen der Abweichung von den Gasgesetzen klein. Die

Tabelle 14.

Substanz	λ_4	λ_6	$\lambda_{gef.}$	T	Beobachter
CS_2	6439	6338	6410	319,2	Winkelmann[23])
	6439	6338	6380	319,2	Wirtz[24])
	6743	6667	6614	287,2	Koref[25])
	6830	6794	6813	273,1	Winkelmann[23])
	6830	6794	6783	273,1	Batelli[26])
CO_2	6011	5929	6266	194,7	Behn[27])
	6011	5929	6275	194,7	Favre u. Silbermann[28])
O_2	1624	1583	1629	90,1	Alt[29])
	1784	1776	1777	68,2	„
N_2	1368	1327	1335	77,2	„
	1495	1446	1450	63,2	„

weniger gute Übereinstimmung bei Atmosphärendruck dürfte also zum guten Teil durch die Unsicherheit dieser Korrektion bedingt sein.

Aus dem ersten Hauptsatz folgt die Beziehung:

$$7) \quad \frac{d\lambda}{dT} = C_p - C$$

Hierin ist C_p die Molekularwärme des Dampfes bei konstantem Druck, C diejenige der Flüssigkeit. Die Formel ergibt sich, wenn man auf den Dampf die Gasgesetze anwendet und das Volum der kondensierten Phase vernachlässigt. Die Dampfdruckformel hat die Form:

$$\log p = -\frac{A}{T} + 1{,}75 \log T - BT + C'.$$

---

[23]) Ann. d. Phys. 9, 208, 358 (1880); berechn. nach Regnault.
[24]) Ann. d. Phys. 40, 438 (1890).
[25]) Ann. d. Phys. 36, 49 (1911).
[26]) Ann. d. Phys. 1, 270 (1900).
[27]) Ann. d. Phys. 1, 270 (1900).
[28]) Ann. chim. phys. 37, 470.
[29]) Ann. d. Phys. 19, 770 (1906).

Nach Gleichung 2) erhält man dann

$\lambda = 4{,}571\ (A + 0{,}76\ T - BT^2)$

Gleichung 7) ergibt daraus:

$$C_p - C = 4{,}571 \cdot 0{,}76 - 9{,}142 \cdot B \cdot T$$
$$= 3{,}474 - 9{,}142 \cdot BT.$$

Die Nernst'sche Dampfdruckformel macht also die Voraussetzung, daß $C_p - C$ für $T = 0$ den Wert 3,5 annimmt, und daß die Differenz sich linear mit der Temperatur ändert. Beide Voraussetzungen sind zweifellos nicht erfüllt. Die Formel macht auch nicht Anspruch auf strenge theoretische Begründung. Sie soll der Tatsache Rechnung tragen, daß die spezifischen Wärmen kondensierter Stoffe bei tiefen Temperaturen stark abfallen, bis unter die spezifische Wärme des Dampfes, und daß deshalb die Verdampfungswärme ein Maximum haben muß. Die Reihe der Temperaturfunktion von $C_p - C$ ist bei der ersten Potenz der Temperatur abgebrochen, weil die Anzahl der Konstanten für die Darstellung der Dampfdruckkurven genügt. Die Zahl 3,5 ist als Mittelwert gewählt worden, um die Formel auf möglichst viele Stoffe anwenden zu können. Daß die Formel trotz all dieser Vereinfachungen die Beobachtungen so gut darzustellen vermag, scheint auf den ersten Blick überraschend. Es liegt daran, daß die Funktion log T eine Kurve ähnlicher Krümmung liefert wie die Funktion $-\frac{A}{T} + B \cdot T + C$, wenn die 3 Konstanten richtig gewählt werden. Man kann also innerhalb eines nicht zu weiten Temperaturintervalles die eine Funktion durch die andre teilweise ersetzen. Im Bereich der Dampfdruckmessungen ändert sich die Temperatur ungefähr von 2 auf 3. Man kann hier also das Glied 1,75 log T mit einem anderen Faktor versehen, ohne den Verlauf der Funktion sehr zu ändern, indem man den Konstanten A, Bund C entsprechende Werte gibt. Für den Verlauf der Differenz der spezifischen Wärmen ist eine derartige Änderung aber, wie leicht zu ersehen, von großem Einfluß. Selbstverständlich muß eine genau richtige Dampfdruckformel unter Berücksichtigung der Abweichungen des gesättigten Dampfes von den Gasgesetzen in Bezug auf die Volum-Druck-Funktion und die innere Energie auch genau richtige spezifische Wärmen liefern, gleichgültig

durch welche Art von Funktion die Drucke dargestellt werden. Dazu wäre es aber erforderlich, die Genauigkeit der Messungen, insbesondere der Temperaturmessung auf das zehnfache zu steigern, den Meßbereich nach unten hin erheblich zu verlängern, weil hier die Krümmung der Kurve des log p immer stärker wird, und der Formel Glieder mit höheren Potenzen von T anzufügen. Ferner müßte als Kontrolle das thermische Verhalten der Dämpfe in der Nähe des Sättigungspunktes genauer untersucht werden, als es in den meisten Fällen bisher geschehen ist. Es ist zu erwarten, daß die Nernst'sche Dampfdruckformel auch für die spezifischen Wärmen bei kleinen Drucken eine bessere Annäherung ergibt, als bei großen Drucken, weil dort die Korrektionen kleiner werden. Bei höheren Drucken muß C_p größer werden, als bei dem ungesättigten Dampf, weil bei der Ausdehnung im Zustande starker Verdichtung eine merkliche Arbeit gegen die Cohäsionskräfte geleistet wird. Außerdem wird eine falsche Extrapolation von $C_p - C$ für $T = 0$ um so weniger Einfluß auf das Resultat haben, je weiter dieser Punkt von dem Temperaturbereich der aufgenommenen Kurve entfernt ist. Bei den höchst siedenden Substanzen muß also die Übereinstimmung am größten werden. Die Resultate der Berechnung sind in Tabelle 15 enthalten. Die beobachteten Werte von C_p liegen meist oberhalb der Temperatur, für die sie benötigt werden. Es fanden: Regnault[30]) für Schwefelkohlenstoff 12,2 zwischen 86 und 190° C; Scheel und Heuse[31]) für Kohlensäure bei — 78° C: 8,05; dieselben[32]) für Sauerstoff und Stickstoff bei — 181° C: 7,30 resp. 7,16.

Tabelle 15.

Substanz	T	$(C_p\text{-}C)_{ber}$	C_{gef}	Beobachter	$C_{p\,ber}$
CS_2	273	— 6,20	17,90	Regnault[33])	11,70
CO_2	195	— 5,62	17,1	Eucken[34])	11,5
O_2	82	— 6,21	11,10	Alt[35])	4,89
N_2	71	— 7,53	12,04	„	4,51

[30]) Mem. de l'Acad. 26, 1 (1862).
[31]) Tätigkeitsber. Reichsanst. i. J. 1911.
[32]) Sitzungsber. d. Berl. Akad. Wiss. 1913, 44.
[33]) Mem. de l'Acad. 26, 262 (1862).
[34]) Koref: Phys. Zeitschr. 13, 183 (1912).
[35]) Ann. d. Phys. 13, 1010 (1904).

Tabelle 16.

Schwefelkohlenstoff.

T	p	$\frac{dp}{dT}$	T	p	$\frac{dp}{dT}$
230	11,41	0,77	263	78,07	3,93
1	12,20	0,81	4	82,08	4,10
2	13,04	0,86	5	86,26	4,27
3	13,92	0,91	6	90,62	4,45
4	14,86	0,96	7	95,15	4,63
5	15,85	1,02	8	99,87	4,82
6	16,90	1,08	9	104,78	5,02
7	18,01	1,14	270	109,89	5,21
8	19,18	1,20	1	115,21	5,42
9	20,41	1,27	2	120,73	5,63
240	21,72	1,33	3	126,47	5,85
1	23,09	1,40	4	132,44	6,07
2	24,53	1,48	5	138,63	6,32
3	26,05	1,56	6	145,06	6,57
4	27,65	1,64	7	151,74	6,80
5	29,33	1,72	8	158,65	7,06
6	31,10	1,81	9	165,83	7,32
7	32,96	1,91	280	173,30	7,59
8	34,91	2,00	1	180,97	7,86
9	36,95	2,10	2	188,95	8,14
250	39,10	2,20	3	197,22	8,42
1	41,35	2,31	4	205,78	8,71
2	43,71	2,42	5	214,64	9,01
3	46,19	2,53	6	223,81	9,32
4	48,78	2,64	7	233,29	9,64
5	51,49	2,77	8	243,09	9,96
6	54,44	2,90	9	253,24	10,28
7	57,29	3,03	290	263,68	10,60
8	60,38	3,16	1	274,49	10,99
9	63,62	3,31	2	285,65	11,32
260	67,01	3,46	3	297,18	11,72
1	70,54	3,61			
2	74,22	3,77			

Tabelle 17.

Kohlensäure.

T	p	$\frac{dp}{dT}$	T	p	$\frac{dp}{dT}$
145	3,06	0,46	170	75,35	8,16
6	3,56	0,53	1	83,93	9,00
7	4,12	0,60	2	93,3	9,85
8	4,77	0,69	3	103,7	10,8
9	5,51	0,79	4	115,0	11,9
150	6,35	0,90	5	127,4	13,0
1	7,31	1,02	6	141,0	14,2
2	8,39	1,15	7	155,8	15,5
3	9,61	1,30	8	172,0	16,9
4	11,00	1,47	9	198,6	18,4
5	12,55	1,65	180	208,9	20,0
6	14,31	1,86	1	229,8	21,8
7	16,27	2,08	2	252,5	23,7
8	18,48	2,34	3	277,1	25,6
9	20,96	2,61	4	303,8	27,8
160	23,72	2,92	5	332,7	30,1
1	26,82	3,26	6	364,2	32,5
2	30,26	3,64	7	398,0	35,2
3	34,09	4,04	8	434,5	37,9
4	38,34	4,48	9	473,9	40,9
5	43,08	4,98	190	516,4	44,1
6	48,34	5,52	1	562,2	47,5
7	54,15	6,10	2	611,5	51,0
8	60,53	6,74	3	664,4	54,8
9	67,58	7,42	4	721,3	58,9
			5	784,0	63,2

IX. Tabellen für die Benutzung der Dampfdruckthermometer.

Aus den mitgeteilten Dampfdruckformeln sind die auf Normalbedingungen reduzierten Drucke und ihre Temperaturkoeffizienten von Grad zu Grad berechnet und zum thermometrischen Gebrauch in den Tabellen 16—19 zusammengestellt. Tabelle 20 enthält die Korrektionen für das Stock'sche Sauerstoffthermometer, Tabelle 21 die Fixpunkte, durch welche die hier benutzte Temperaturskale charakterisiert ist. Der Quecksilber-Schmelzpunkt wurde mit dem Schwefelkohlenstoffthermometer, der Schmelzpunkt des Schwefelkohlenstoffs mit dem Kohlensäurethermometer bestimmt. Das Schmelzbad wurde in der von

Tabelle 18.

Sauerstoff.

T	p	$\frac{dp}{dT}$	T	p	$\frac{dp}{dT}$
57	2,45	0,69	75	110,9	17,4
8	3,24	0,89	6	129,5	19,7
9	4,23	1,12	7	150,5	22,2
60	5,49	1,40	8	174,1	25,0
1	7,05	1,73	9	200,6	28,0
2	8,97	2,13	80	230,1	31,2
3	11,33	2,60	1	263,1	34,7
4	14,19	3,19	2	299,6	38,4
5	17,66	3,80	3	340,0	42,4
6	21,81	4,53	4	384,5	46,6
7	26,76	5,38	5	433,4	51,1
8	32,61	6,35	6	487,0	55,9
9	39,50	7,45	7	545,4	61,0
70	47,56	8,69	8	608,7	66,3
1	56,9	10,1	9	677,8	71,9
2	67,8	11,6	90	752,5	77,7
3	80,3	13,4	1	833,1	83,7
4	94,6	15,3			

Stock[36]) angegebenen Weise mit Schering'schem Schwefelkohlenstoff angesetzt.

Tabelle 19.

Stickstoff.

flüssig			fest		
T	p	$\frac{dp}{dT}$	T	p	$\frac{dp}{dT}$
57	22,1	5,8	63,17	93,5	17,3
58	28,5	7,1	64	108,8	19,6
59	36,4	8,8	65	130,0	22,6
60	46,2	10,8	66	154,3	26,0
61	58,2	13,2	67	182,1	29,8
62	72,7	15,9	68	213,8	33,8
63	90,2	19,1	69	249,9	38,2
63,17	93,5	19,7	70	290,5	43,0
			71	336,1	48,3
			72	387,2	54,0
			73	444,0	60,0
			74	507,1	66,4
			75	576,9	73,2
			76	653,7	80,6
			77	738,3	88,3
			78	830,4	96,4
			79	931,1	104,9
			80	1040,5	113,8
			81	1159	123,2

[36]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 46. 1971 (1913). Die dort angegebene Zahl war mit einem Widerstandsthermometer gefunden, dessen α zwischen 195° und 90° stark variabel war. Die mit dem Kohlensäurethermometer gefundene Temperatur hält Verf. für die richtigere.

Tabelle 20.

$t_{abgeles.}$	$t_{corr.}$	$t_{abgeles.}$	$t_{corr.}$
— 184	— 184,94	— 193	— 193,51
— 185	— 185,88	— 194	— 194,54
— 186	— 186,85	— 195	— 195,53
— 187	— 187,82	— 196	— 196,50
— 188	— 188,75	— 197	— 197,45
— 189	— 189,70	— 198	— 198,46
— 190	— 190,62	— 199	— 199,48
— 191	— 191,58	— 200	— 200,51

Tabelle 21.

Schmelzpunkt des Eises	273,09°
Schmelzpunkt des Quecksilbers	234,32
Sublimationspunkt der Kohlensäure	194,65
Schmelzpunkt des Schwefelkohlenstoffs	160,93
Siedepunkt des Sauerstoffs	90,10
Siedepunkt des Stickstoffs	77,25
Schmelzpunkt des Stickstoffs	63,17
Siedepunkt des Wasserstoffs	20,41

Zum Schlusse soll noch auf eine jüngst erschienene Dissertation von E. Kaspar[37]) hingewiesen werden, der gleichfalls versucht hat, den Dampfdruck fester Kohlensäure zu Temperaturmessungen in Kohlensäurebädern zu verwerten. Er bestätigt die Differenz von 0,10° zwischen reinem Schnee und der Alkoholmischung und weist ebenfalls auf den Einfluß des hydrostatischen Druckes auf die räumliche Temperaturverteilung hin. Auch die Störungen durch adsorbierte Luft sind hervorgehoben. Leider fußt diese Arbeit auf den Zeleny'schen Drucken. Die Größe $\frac{dT}{dp}$ in der Nähe des Siedepunkts wird mit Zeleny zu 0,17 Grade:Zenti-

[37]) Marburg 1913.

meter angegeben. Aus meiner Formel würde sich 0,163 ergeben. Nach dem weiter oben Gesagten ist der Dampfdruck der Kohlensäure für Temperaturmessungen in Kohlensäure-Alkohol-Bädern nur mit Vorsicht zu benutzen.

Zusammenfassung:

1) Es wurde ein Dampfdruckthermometer beschrieben.

2) Die Messungen von Kamerlingh Onnes und Clay über die Widerstände des Pt_1 wurden zu einer Kurve ausgezogen, die in einer Tabelle mitgeteilt ist.

3) Durch Eichung an 4 Punkten wurde mittels der Nernst'schen Reduktionsformel ein Platinwiderstandsthermometer an diese Tabelle angeschlossen.

4) Mit dem so geeichten Widerstandsdraht wurden in dem Dampfdruckthermometer die Dampfdruckkurven von Schwefelkohlenstoff, Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff nach der statischen Methode gemessen.

5) Es wurden verschiedene Temperaturbäder und ihre Eignung für den vorliegenden Zweck besprochen.

6) Die gemessenen Dampfdrucke und die aus ihnen berechneten Verdampfungs- und Molekularwärmen werden mit den Ergebnissen anderer Beobachter verglichen.

7) Für den thermometrischen Gebrauch wurden mehrere Dampfdruck- und eine Fixpunkttabelle gegeben.

Vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Professor Nernst an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen für das rege Interesse und die vielfache Förderung, welche er dieser Arbeit hat angedeihen lassen.

Lebenslauf.

Ich, Hermann von Siemens, evang. Konfession, bin als Sohn des Fabrikbesitzers Arnold von Siemens und seiner Gemahlin Ellen, geb. von Helmholtz am 9. August 1885 in Berlin geboren. Meine Schulbildung erhielt ich bis Quinta durch Privatunterricht. Von Quarta bis Ober-Tertia besuchte ich das Kgl. Wilhelmgymnasium zu Berlin, von Unter-Sekunda bis Ober-Prima die Kgl. Landesschule Pforta, wo ich Ostern 1904 das Zeugnis der Reife erhielt. Darauf wandte ich mich dem Studium der Chemie zu, und zwar in Heidelberg (O. 1904 bis O. 1906), Jena (O. 1906 bis M. 1907 und M. 1908 bis M. 1909) und Berlin (seit M. 1909). Die Promotionsprüfung bestand ich am 18. Dez. 1913. Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen der Herren:

Krafft, Koenigsberger, Quincke, Kurtius, Windelbandt, Pfitzer, Kossel, Jannasch, Ebler und Franzen in Heidelberg;

Knorr, Wolff, Winkelmann, Vongerichten, Auerbach, Mark, Eucken, Liebermann in Jena;

E. Fischer, Pschorr, Nernst, Weigert in Berlin.

Mein Militärjahr habe ich in Potsdam bei dem 1. Garde-Ulanen-Rgt. im Jahre 1907-08 absolviert.